

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年10月29日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第308677号

出 願 人

Applicant (s):

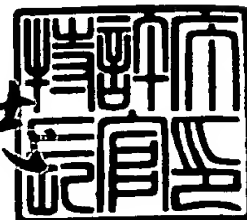
大日本印刷株式会社



1999年 4月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3024839

【書類名】 特許願

【整理番号】 DN98X05U

【提出日】 平成10年10月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G09F 9/00

【発明の名称】 体積ホログラム積層体、および体積ホログラム積層体作製用ラベル

【請求項の数】 6

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

    【氏名】 大滝 浩幸

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

    【氏名】 植田 健治

【特許出願人】

    【識別番号】 000002897

    【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095120

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 内田 亘彦

【選任した代理人】

    【識別番号】 100088041

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 阿部 龍吉

【選任した代理人】

    【識別番号】 100092495

【弁理士】

【氏名又は名称】 蛭川 昌信

【選任した代理人】

【識別番号】 100092509

【弁理士】

【氏名又は名称】 白井 博樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100095980

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅井 英雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100094787

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 健二

【選任した代理人】

【識別番号】 100097777

【弁理士】

【氏名又は名称】 菰澤 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100091971

【弁理士】

【氏名又は名称】 米澤 明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014926

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特平 10-308677

【包括委任状番号】 9004649

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 体積ホログラム積層体、および体積ホログラム積層体作製用ラベル

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層された体積ホログラム積層体において、該第1及び／又は第2粘着剤層中に（メタ）アクリル系モノマーが含有されると共に、体積ホログラム層が単一波長光でホログラム記録され、その再生波長域の半値幅が30nm以上であることを特徴とする体積ホログラム積層体。

【請求項2】 基材上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層された体積ホログラム積層体において、該第1及び／又は第2粘着剤層中に（メタ）アクリル系モノマーが含有されると共に、体積ホログラム層が二種以上の波長光でカラーホログラム記録され、それらの各再生波長域の半値幅が20nm以上であることを特徴とする体積ホログラム積層体。

【請求項3】 粘着剤層が、使用時に架橋剤を添加し架橋させる二液架橋型粘着剤であることを特徴とする請求項1、又は請求項2記載の体積ホログラム積層体。

【請求項4】 体積ホログラム層が、光重合可能な化合物からなり、ホログラム記録されたものであることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか一つ記載の体積ホログラム積層体。

【請求項5】 剥離シート上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層された体積ホログラム積層体作製用ラベルにおいて、該第1及び／又は第2粘着剤層中に（メタ）アクリル系モノマーが含有されると共に、体積ホログラム層に記録されたホログラムの再生波長域の半値幅が30nm以上であることを特徴とする体積ホログラム積層体作製用ラベル。

【請求項6】 剥離シート上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層された体積ホログラム積層体作製用ラベルにおいて、該第1及び／又は第2粘着剤層中に（メタ）アクリル系モノマーが含

有されると共に、体積ホログラム層が二種以上の波長光でカラーホログラム記録され、それらの各再生波長域の半値幅が20nm以上であることを特徴とする体積ホログラム積層体作製用ラベル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、回折光の再生バンドの広域化を可能とする体積ホログラム積層体及び体積ホログラム積層体作製用ラベルであって、単色、またはフルカラーのホログラム体や液晶光学素子におけるカラーフィルタとして適した体積ホログラム積層体及び体積ホログラム積層体作製用ラベルに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、体積ホログラム積層体は、一般に、基材上に粘着剤層、体積ホログラム層、粘着剤層、透明保護フィルムの順に積層された構成を有し、基材である身分証明書等に体積ホログラム層に顔画像を記録したり、また、液晶光学素子におけるカラーフィルタとしての適用が進められているが、体積ホログラム層に記録されたホログラムの再生にあたって、回折光の再生バンドが狭いとホログラム再生にあたって使用される照明光源が限定されるという問題があり、このような問題に対応するものとして、チューニングフィルム等を体積ホログラム層に隣接して設けることにより回折光の再生バンドの広域化が図られているが、体積ホログラム積層体の膜厚が厚くなるという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、回折光の再生バンドの広域化を可能とし、明るいホログラムを得ることを可能とする体積ホログラム積層体および体積ホログラム積層体作製用ラベルの提供を課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の体積ホログラム積層体は、基材上に、第1粘着剤層、体積ホログラム

層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層された体積ホログラム積層体において、該第1及び／又は第2粘着剤層中に（メタ）アクリル系モノマーが含有されると共に、体積ホログラム層が単一波長光でホログラム記録され、その再生波長域の半値幅が30nm以上であることを特徴とする。

【0005】

また、本発明の体積ホログラム積層体は、基材上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層された体積ホログラム積層体において、該第1及び／又は第2粘着剤層中に（メタ）アクリル系モノマーが含有されると共に、体積ホログラム層が二種以上の波長光でカラーホログラム記録され、それらの各再生波長域の半値幅が20nm以上であることを特徴とする。

【0006】

上記の粘着剤層が、使用時に架橋剤を添加し架橋させる二液架橋型粘着剤であることを特徴とする。

【0007】

上記の体積ホログラム層が、光重合可能な化合物からなり、ホログラム記録されたものであることを特徴とする。

【0008】

本発明の体積ホログラム積層体作製用ラベルは、剥離シート上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層された体積ホログラム積層体作製用ラベルにおいて、該第1及び／又は第2粘着剤層中に（メタ）アクリル系モノマーが含有されると共に、体積ホログラム層に記録されたホログラムの再生波長域の半値幅が30nm以上であることを特徴とする。

【0009】

また、本発明の体積ホログラム積層体作製用ラベルは、剥離シート上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層された体積ホログラム積層体作製用ラベルにおいて、該第1及び／又は第2粘着剤層中に（メタ）アクリル系モノマーが含有されると共に、体積ホログラム層が二種以上の波長光でカラーホログラム記録され、それらの各再生波長域の半値幅が2

0 nm以上であることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の体積ホログラム積層体を、図1に断面図で示す。図中、1は体積ホログラム積層体、2は基材、3は第1粘着剤層、4は第2粘着剤層、5は体積ホログラム層、6は表面保護フィルムである。

【0011】

本発明の体積ホログラム積層体における基材2は、紙、合成紙、合成樹脂や金属からなるフィルムやシートを用いることができ、受験票の如きシート状、またIDカードのようなカード形状、また、パスポートのような小冊子等さまざまな形態をとることができ、顔写真、風景等を単色又はフルカラーでホログラム記録した体積ホログラム体を貼着する基材とされる。また、液晶表示素子のカラーフィルタとする場合には、液晶セルにおけるガラス基板や電極層が基材となる。

【0012】

また、本発明の体積ホログラム積層体は、図1においては、基材2上に第1粘着剤層3を介して体積ホログラム層5を積層した構成を図示するが、基材2上に体積ホログラム層5を両面粘着テープを介して積層した構造としてもよい。

【0013】

体積ホログラム層5は、支持体フィルム上に体積ホログラム記録材料を塗布した後、物体からの光の波面に相当する干渉縞が透過率変調、屈折率変調の形で層内に記録されたもので、2種以上の色を再現するカラーホログラムであっても、また、単色ホログラムであってもよく、また、複製に際しても、体積ホログラム原版を密着させて露光現像することにより容易に作製できるものである。

【0014】

体積ホログラム層5は、マトリックスポリマー、光重合可能な化合物、光重合開始剤、増感色素、および必要に応じて添加される可塑剤、界面活性剤からなる乾式の体積位相型ホログラム記録用途の感光性材料である。

【0015】

光重合可能な化合物としては、後述するような1分子中に少なくとも1個のエ



チレン性不飽和結合を有する光重合、光架橋可能なモノマー、オリゴマー、プレポリマー、及び、それらの混合物が挙げられ、例えば不飽和カルボン酸、及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド結合物が挙げられる。

## 【0016】

不飽和カルボン酸のモノマーの具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、及びそれらのハロゲン置換不飽和カルボン酸、例えば、塩素化不飽和カルボン酸、臭素化不飽和カルボン酸、フッ素化不飽和カルボン酸等が挙げられる。不飽和カルボン酸の塩としては前述の酸のナトリウム塩及びカリウム塩等がある。

## 【0017】

また、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、フェノールエトキシレートモノアクリレート、2-（p-クロロフェノキシ）エチルアクリレート、p-クロロフェニルアクリレート、フェニルアク

リレート、2-フェニルエチルアクリレート、ビスフェノールAの(2-アクリルオキシエチル)エーテル、エトキシ化されたビスフェノールAジアクリレート、2-(1-ナフチルオキシ)エチルアクリレート、o-ビフェニルメタクリレート、o-ビフェニルアクリレートなどである。

【0018】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス-[p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビス-[p-(アクリルオキシエトキシフェニル)ジメチルメタン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、メタクリル酸-2-ナフチル等がある。

【0019】

イタコン酸エステルとしてはエチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等が挙げられる。

【0020】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラクロトネート等が挙げられる。

【0021】

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、

ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等が挙げられる。

【0022】

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。

【0023】

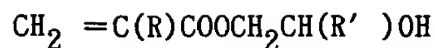
ハロゲン化不飽和カルボン酸としては、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、メタクリル酸-2, 4, 6-トリブロモフェニル、ジブロモネオペンチルジメタクリレート（商品名：NKエステルDBN、新中村化学工業（株）製）、ジブロモプロピルアクリレート（商品名：NKエステルA-DBP、新中村化学工業（株）製）、ジブロモプロピルメタクリレート（商品名：NKエステルDBP、新中村化学工業（株）製）、メタクリル酸クロライド、メタクリル酸-2, 4, 6-トリクロロフェニル、p-クロロスチレン、メチル-2-クロロアクリレート、エチル-2-クロロアクリレート、n-ブチル-2-クロロアクリレート、トリブロモフェノールアクリレート、テトラブロモフェノールアクリレート等が挙げられる。

【0024】

また、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドのモノマーの具体例としてはメチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等が挙げられる。

【0025】

その他の例としては、特公昭48-41708号公報に記載された一分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、下記一般式



(式中 R、R' は水素或いはメチル基を表す。)

で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた 1 分子中に 2 個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0026】

また、特開昭 51-37193 号公報に記載されたウレタンアクリレート類、特開昭 48-64183 号公報、特公昭 49-43191 号公報、特公昭 52-30490 号公報にそれぞれ記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸等の多官能性のアクリレートやメタクリレートを挙げるができる。

【0027】

さらに、日本接着協会誌 V o 1. 20、N o 7、300~308 頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0028】

その他、燐を含むモノマーとしてはモノ (2-アクリロイロキシエチル) アシッドフォスフェート (商品名: ライトエステル PA、共栄社油脂化学工業 (株) 製)、モノ (2-メタクリロイキエチル) アシッドフォスフェート (商品名: ライトエステル PM、共栄社油脂化学工業 (株) 製) が挙げられ、またエポキシアクリレート系である商品名: リポキシ VR-60 (昭和高分子 (株) 製)、商品名: リポキシ VR-90 (昭和高分子 (株) 製) 等が挙げられる。

【0029】

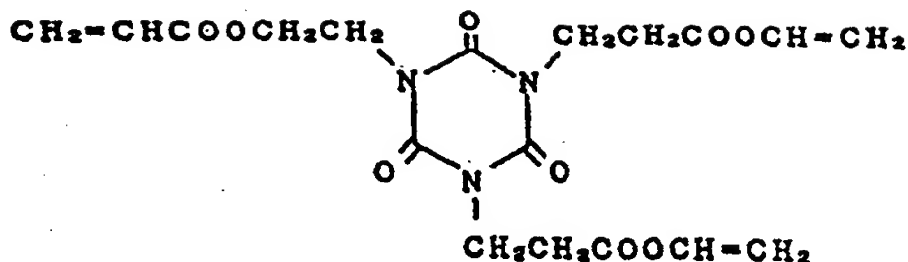
また、商品名: NK エステル M-230G (新中村化学工業 (株) 製)、商品名: NK エステル 23G (新中村化学工業 (株) 製) も挙げられる。

【0030】

更に、下記の構造式を有するトリアクリレート類、

**【 0 0 3 1 】**

【化 1】

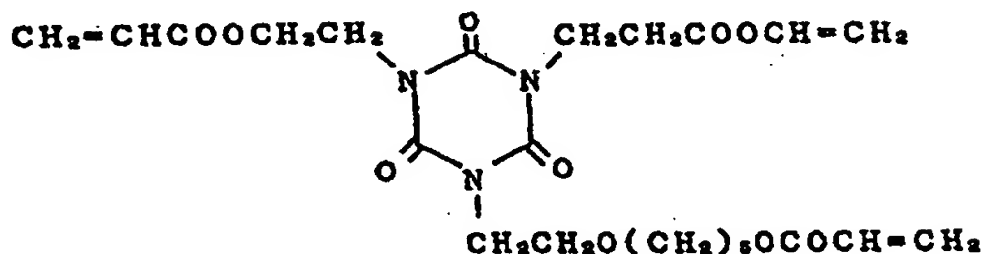


【0032】

(東亜合成化学工業(株)製、商品名、アロニックス M-315)

【0 0 3 3】

【化2】



【0034】

（東亜合成化学工業（株）製、商品名、アロニックス M-325）、また、2, 2'-ビス（4-アクリロキシ・ジエトキシフェニル）プロパン（新中村化学（株）製、商品名、NKエステル A-BPE-4）、テトラメチロールメタンテトラアクリレート（新中村化学（株）製、商品名、NKエステル A-TMMT）等が挙げられる。

なお、本発明ではアクリル系モノマー、メタクリル系モノマーを（メタ）アクリル系モノマーと呼称する。

【0035】

必要に応じて添加される可塑剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類、およびこれらの多価アルコールの末端ヒドロキシル基がエーテル化、アセチル化等によりブロックされた誘導体

、重量平均分子量200～2,000、好ましくは200～600のポリエチレングリコール、重量平均分子量300～2,000、好ましくは300～1000のポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、フタル酸ジメチル(DMP)、フタル酸ジエチル(DEP)、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ヘプチルノニル(HNP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DOP)、フタル酸ジ-n-オクチル(DNOP)、フタル酸ジ-i-オクチル(DCAPP)、フタル酸(79アルキル)(D79P)、フタル酸ジ-i-デシル(DIDP)、フタル酸ジトリデシル(DTDP)、フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP)、フタル酸ブチルベンジル(BDP)、エチルフタリルエチルグリコレート(EPG)、ブチルフタリルブチルグリコレート(BPBG)等のフタル酸エステル系可塑剤、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DOA)、アジピン酸ジ-メチルシクロヘキシル、アジピン酸ジイソデシル(DIDA)、アゼライン酸ジ-n-ヘキシル(DNHZ)、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル(DOZ)、セバシン酸ジブチル(DBS)、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル(DOS)等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤、クエン酸トリエチル(TEC)、クエン酸トリブチル(TBC)、アセチルクエン酸トリエチル(ATEC)、アセチルクエン酸トリブチル(ATBC)等のクエン酸エステル系可塑剤、エポキシ化大豆油等のエポキシ系可塑剤、リン酸トリブチル(TBP)、リン酸トリフェニル(TPP)、リン酸トリクレジル(YCP)、リン酸トリプロピレングリコール等のリン酸エステル系可塑剤等のポリエステル系可塑剤等が挙げられる。

#### 【0036】

次に、開始剤系における光重合開始剤としては、1,3-ジ(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、N-フェニルグリシン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、また、イミダゾール二量体類等が例示される。光重合開始剤は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に分解処理されるのが好ましい。例えば有機過酸化物系にあっては

紫外線照射することにより容易に分解されるので好ましい。

【0037】

増感色素としては、350～600 nmに吸収光を有するチオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサントニン系色素、キサントニン系色素、オキソノール系色素、シアニン染料、ローダミン染料、チオピリリウム塩系色素、ピリリウムイオン系色素、ジフェニルヨードニウムイオン系色素等が例示される。なお、350 nm以下、または600 nm以上の波長領域に吸収光を有する増感色素であってもよい。

【0038】

マトリックス・ポリマーとしては、ポリメタアクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリビニルアルコールまたはその部分アセタール化物、トリアセチルセルロース、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、シリコーンゴム、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はその誘導体、ポリ-N-ビニルピロリドン又はその誘導体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはその半エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の共重合可能なモノマー群の少なくとも1つを重合成分とする共重合体等、またはそれらの混合物が用いられる。好ましくはポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリビニルアルコール、またポリビニルアルコールの部分アセタール化物であるポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等、またはそれらの混合物が挙げられる。

【0039】

記録されたホログラムの安定化工程として加熱によるモノマー移動の工程があるが、そのためにはこれらのマトリックス・ポリマーは、好ましくはガラス転移温度が比較的低温、モノマー移動を容易にするものであることが必要である。

【0040】

光重合可能な化合物は、バインダー樹脂 100 重量部に対して 10 重量部～1000 重量部、好ましくは 10 重量部～100 重量部の割合で使用される。

【0041】

光重合開始剤は、バインダー樹脂 100 重量部に対して 1 重量部～10 重量部、好ましくは 5 重量部～10 重量部の割合で使用される。

【0042】

増感色素は、バインダー樹脂 100 重量部に対して 0.01 重量部～1 重量部、好ましくは 0.01 重量部～0.5 重量部の割合で使用される。

【0043】

その他、感光性材料成分としては、各種の非イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤が挙げられる。

【0044】

これらのホログラム記録材料は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、1,4-ジオキサン、1,2-ジクロロエタン、ジクロルメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール等、またはそれらの混合溶剤を使用し、固型分 15%～25%の塗布液とされる。ホログラム記録層の乾燥後膜厚としては、0.1  $\mu\text{m}$ ～50  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 5  $\mu\text{m}$ ～20  $\mu\text{m}$ である。

このような、ホログラム記録材料としては、例えばデュポン社製のオムニデックス 352、706 が挙げられる。

【0045】

次に、粘着剤層 3、4 について説明する。粘着剤層としては、アクリル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、またはこれらの共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、天然ゴム、カゼイン、ゼラチン、ロジンエステル、テルペン樹脂、フェノール系樹脂、スチレン系樹脂、クロマンインデン樹脂、ポリビニルエーテル、シリコーン樹脂等、また、アルファ-シアノアクリレート系、シリコーン系、マレ



イミド系、スチロール系、ポリオレフィン系、レゾルシノール系、ポリビニルエーテル系、シリコン系接着剤が挙げられる。また、粘着剤層が、使用時にイソシアネート系架橋剤、金属キレート系架橋剤等を添加して架橋する、所謂二液架橋型粘着剤を使用して形成されることもできる。また、粘着剤層としてヒートシール剤を使用してもよく、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、エチレン-イソブチルアクリレート共重合樹脂、ブチラル樹脂、ポリ酢酸ビニル及びその共重合樹脂、セルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリプロピレン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、SBS、SIS、SEBS、SEPS等の熱可塑性エラストマー、又は反応ホットメルト系樹脂等が挙げられる。粘着剤層の厚みとしては、 $4\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ とするとよい。

【0046】

本発明の体積ホログラム積層体は、粘着剤層3、4の少なくとも一方に（メタ）アクリル系モノマーを添加することを特徴とする。（メタ）アクリル系モノマーとしては、分子量が100～5,000の低分子量成分であり、特に分子量が100～2,000のものを使用するとよい。分子量が100より小さいと揮発性となり好ましくなく、また、5,000を越えると隣接層への移動性が少なくなり、添加の目的を達しない可能性がある。

【0047】

（メタ）アクリル系モノマーとしては、体積ホログラム層の項で記載したアクリル系モノマー、メタクリル系モノマーが挙げられるが、好ましくは、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（重量平均分子量400）、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（重量平均分子量200）、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等が例示される。

【0048】

（メタ）アクリル系モノマーは、体積ホログラム層を構成する成分と相溶性を有する物質を選択するのが好ましい。また、体積ホログラム層中に移行して記録

された干渉縞を完全に破壊したり、また、記録再生を不能としないものであることが要求される。

【0049】

(メタ)アクリル系モノマーは、上記の粘着剤と共に有機溶剤中に溶解・分散され、例えば剥離紙上に塗布乾燥されて粘着剤層とされるが、粘着剤層中に2重量%~20重量%、好ましくは5重量%~15重量%であり、20重量%を越えると粘着性を阻害するので好ましくない。

【0050】

本発明にあっては、(メタ)アクリル系モノマーが添加された粘着剤層が体積ホログラム層に積層されると、その詳細な理由は不明であるが、(メタ)アクリル系モノマーがホログラム記録された体積ホログラム層に移行し、体積ホログラム層を膨潤させる機能を有し、得られる再生波長を記録波長より長波長側にシフトさせることができるので、照明光源の輝線等の所望の再生波長に制御することを可能とする。

【0 0 5 1】

粘着剤層における記録波長シフト物質の含有量と、体積ホログラム層における再生波長との関係については、以下のような実験的手法により定めるとよい。

**【0052】**

(波長シフト量の、光重合可能な化合物添加量依存性)

ホログラム記録フィルム：PETフィルム／体積ホログラム層／ポリ塩化ビニルフィルム（デュポン社製「Omniindex 706」）

粘着フィルム：下記組成

- |                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| ・ アクリル系粘着剤（日本カーバイド社製「ニッセツPE-118」） | ・・・ 100重量部 |
| ・ メチルエチルケトン                       | ・・・ 30重量部  |
| ・ トルエン                            | ・・・ 15重量部  |
| ・ 酢酸エチル                           | ・・・ 15重量部  |

に対して、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）の添加量を相違させて添加して種々のTMPTA濃度の粘着剤を調製し、PETフィルム

に乾燥膜厚で15  $\mu\text{m}$ 塗布し、それぞれ粘着フィルムを作製する。

【0053】

まず、ホログラム記録フィルムに488 nmの特定波長のアルゴンレーザーでホログラム記録した後、そのポリ塩化ビニルフィルムを剥離し、ホログラム面に粘着フィルムを粘着剤層側から貼着する。

【0054】

得られたPETフィルム／体積ホログラム層／粘着剤層／PETフィルムについて、実際の加工プロセスにおける条件である140℃で15分間バイクした後、島津製作所製「UV-2100PC」を使用して、分光透過率を測定し、そのピーク波長を測定し、記録波長488 nmからのシフト量（ピーク波長-488 nm= $\Delta\lambda$ ）を計算する。

【0055】

その測定結果を図3に示す。なお、図3には、TMPTA濃度の単位は、 $10^{-4}$ モルであり、アクリル系粘着剤1 g当たりの添加量である。図3に示すように、粘着剤層にTMPTAの添加量0のものは、 $\Delta\lambda$ はマイナスであり、体積ホログラム層から粘着剤層へ未反応モノマーや可塑剤等が移動し、体積ホログラム層が収縮し短波長側へ再生波長がシフトしたことがわかる。また、TMPTAの添加量が増大すると $\Delta\lambda$ が大となり、再生波長が長波長側にシフトする。

【0056】

また、本発明にあっては、（メタ）アクリル系モノマーが添加された粘着剤層が体積ホログラム層に積層されると、その詳細な理由は不明であるが、その再生波長の制御を可能とすると同時に、その再生波長バンドを広げる作用があることを見出した。すなわち、本発明の体積ホログラム積層体は、照明光源の輝線がシャープな波長を有しているとしてもそれに対応させることができ、明るいホログラムを安定して得ることができる。

【0057】

また、本発明の体積ホログラム積層体において、第1粘着剤層および／または第2粘着剤層中に添加される移動成分の含有量を、体積ホログラム層における含有量とバランスさせ、両粘着剤層と体積ホログラム層との間で（メタ）アクリ

ル系モノマー以外の移動成分の移動を生じないものとしておくと、より再生波長を安定したものとできる。

## 【0058】

これらの移動成分としては、体積ホログラム層の構成材料として記載した光重合可能な化合物や可塑剤等が挙げられるが、これらの移動成分は体積ホログラム層の構成成分と同一でも相違していてもよいが、移動成分として（メタ）アクリル系モノマーを選択する場合には、上述した本発明における添加成分である（メタ）アクリル系モノマーの添加量を勘案して添加されるとよい。

## 【0059】

また、移動成分としては、粘着付与剤（タッキファイヤー）、界面活性剤、ポリアルキレングリコール等も挙げられる。これらの移動成分は、分子量が100～5,000の低分子量成分であり、特に分子量が100～2,000のものを使用するとよい。分子量が100より小さいと揮発性となり好ましくなく、また、5,000を越えると隣接層への移動性が少なくなり、添加の目的を達しない可能性がある。また、粘着剤層に含有させる移動成分は、体積ホログラム層を構成する成分と相溶性を有する物質を選択するのが好ましく、また、体積ホログラム層中に移行して記録された干渉縞を完全に破壊したり、また、記録再生を不能としないものであることが要求される。

## 【0060】

また、粘着剤層に含有させる移動成分は、粘着剤層中に上記した添加成分である（メタ）アクリル系モノマーと合わせその粘着性を損なわない程度に含有されるとよく、合計量が20重量%以下とされるとよいが、その含有量は、体積ホログラム層における移動成分の含有量との関係、また、所望する再生波長との関係から適宜設定されるとよい。

## 【0061】

次に、表面保護フィルム6は、透明性を有し、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ弗化エチレン系フィルム、ポリ弗化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレンービニルアルコールフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリメチルメタクリレート

フィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム等の樹脂が例示され、膜厚としては $2\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ である。

## 【0062】

体積ホログラム積層体において体積ホログラム層が粘着性を有する場合、基材上に、粘着剤層、体積ホログラム層、表面保護フィルムとする場合がある。表面保護フィルムには、一般に、可塑剤が含有されており、この場合においても、粘着剤層、体積ホログラム層、表面保護フィルムの各層間で移動成分を勘案しそのバランスを調整するとよい。

## 【0063】

なお、図示はしないが、表面保護フィルム上には、表面保護フィルム表面の保護性を高める目的で、必要に応じてハードコート処理が施されてもよい。ハードコート処理は、例えばシリコン系、含フッ素シリコン系、メラミンアルキッド系、ウレタン-アクリレート系（紫外線硬化型）等をディッピング塗布、スプレー塗布、ロールコート塗布法により、膜厚 $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\mu\text{m}$ ～ $25\mu\text{m}$ に塗布するとよい。

## 【0064】

更に、同様に、図示しないが、表面保護フィルム6表面又はハードコート処理面には、離型処理が施されていてもよい。離型処理は、フッ素系離型剤、シリコン系離型剤、ステアリン酸塩系離型剤、ワックス系離型剤等をディッピング塗布、スプレー塗布、ロールコート塗布法により行なうとよい。

## 【0065】

本発明の体積ホログラム積層体における体積ホログラム層は、記録波長としては単一波長でホログラム記録してもよく、また、二種以上の波長でカラーホログラム記録されてもよい。また、（メタ）アクリル系モノマーを粘着剤層に添加することにより、記録波長に対して再生波長をシフトさせることができる。

【0066】

単一波長でホログラム記録する場合には、得られる再生波長域の半値幅を 30 nm 以上、好ましくは 35 nm 以上のものとでき、また、二種以上の波長でカラーホログラム記録する場合には、得られる各再生波長域の半値幅を 20 nm 以上、好ましくは 25 nm 以上のものとできる。

【0067】

本発明の体積ホログラム積層体は、その再生波長を照明光源の輝線波長に合わせ込み、制御をすることが可能であると共に、再生バンドを広域化できるので、照明光源下で明るいホログラム像を再生することができる。

【0068】

次に、本発明の体積ホログラム積層体作製用ラベルについて、その断面の層構成を図 2 に示す。図中、10 は体積ホログラム積層体作製用ラベル、11 は剥離紙であり、図 1 と同一符号は同一内容を示す。

【0069】

本発明の体積ホログラム積層体作製用ラベルは、上述した体積ホログラム積層体の作製に使用されるものであり、図 2 に示す如く、剥離紙 11 上に第 1 粘着剤層 3、体積ホログラム層 5、第 2 粘着剤層 4、表面保護フィルム 6 を積層したものである。

【0070】

剥離紙 11 としては、通常使用される剥離紙の他に、ポリエチレンテレフタレートフィルム表面をフッ素系離型剤、シリコン系離型剤により離型処理した離型性フィルムを使用してもよく、また、剥離紙の粘着剤層側でない面には、ラベルの横からはみ出した粘着剤によるブロッキングを避けるために剥離処理を施しておくともよい。また、積層体を適宜の大きさに剥離紙から剥離できるように、積層体は所謂「半抜き加工」されていてよく、また、剥離紙にミシン目等の切れ目を入れておいてもよい。

【0071】

ラベル 10 は、剥離紙 11 を剥離した後、第 1 粘着剤層 3 側から、基材上に積層され、図 1 に示される体積ホログラム積層体が作製される。

【0072】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明する。

(実施例 1)

(透明保護フィルム／第 2 粘着剤層／シリコンセパレータの作製)

シリコンセパレータ (東京セロファン (株) 製「SP-PET05」膜厚 50  $\mu\text{m}$ ) 上に、下記組成

- ・ アクリル系粘着剤 (日本カーバイド社製「ニッセツ PE-118」)  
 . . . 100 重量部
- ・ メチルエチルケトン  
 . . . 30 重量部
- ・ トルエン  
 . . . 15 重量部
- ・ 酢酸エチル  
 . . . 15 重量部
- ・ イソシアネート系架橋剤 (日本カーバイド社製「ニッセツ CK-101」)  
 . . . 16 重量部

の粘着剤溶液を、直ちに乾燥後膜厚 15  $\mu\text{m}$  となるようにコンマコーターで塗布した。これにポリエチレンテレフタレートフィルム (東レ (株) 製「ルミラー T-60、膜厚 50  $\mu\text{m}$ ) をラミネートした。

【0073】

(シリコンセパレータ A／第 1 粘着剤層／シリコンセパレータ B の作製)

シリコンセパレータ A (東京セロファン (株) 製「SP-PET05」膜厚 50  $\mu\text{m}$ ) 上に、下記組成

- ・ アクリル系粘着剤 (日本カーバイド社製「ニッセツ PE-118」)  
 . . . 100 重量部
- ・ メチルエチルケトン  
 . . . 30 重量部
- ・ トルエン  
 . . . 15 重量部
- ・ 酢酸エチル  
 . . . 15 重量部
- ・ メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (重量平均分子量 400、新中村化学工業 (株) 製)  
 . . . 10 重量部

の粘着剤溶液を、直ちに乾燥後膜厚 15  $\mu\text{m}$  となるようにコンマコーターで塗

布した。これにシリコンセパレータ B (東京セロファン (株) 製「SP-PET 02」膜厚  $50\text{ }\mu\text{m}$ ) をラミネートした。

【0074】

(ホログラム記録フィルムの作製)

ポリエチレンテレフタレートフィルム (PETフィルム:  $50\text{ }\mu\text{m}$ ) / ホログラム記録材料 / ポリ塩化ビニルフィルムの積層体からなるホログラム記録フィルム (オムニデックス 706 ; デュポン社製) にリップマンホログラムを  $488\text{ nm}$  アルゴンレーザーで記録した。

【0075】

(ホログラム積層体の作製)

上記で得たホログラム記録フィルムのポリ塩化ビニルフィルムを剥離し、また、上記で得たシリコンセパレータ A / 第 1 粘着剤層 / シリコンセパレータ B からシリコンセパレータ A を剥離して、両者をラミネートし、PETフィルム / 体積ホログラム層 / 第 1 粘着剤層 / シリコンセパレータ B を得た。

【0076】

この積層体から PET フィルムを剥離し、また、上記で得た透明保護フィルム / 第 2 粘着剤層 / シリコンセパレータのシリコンセパレータを剥離して両者をラミネートし、透明保護フィルム / 第 2 粘着剤層 / ホログラム記録材料 / 第 1 粘着剤層 / シリコンセパレータ B からなる本発明の体積ホログラム積層体ラベルを得た。

【0077】

このラベルを  $140^{\circ}\text{C}$  で 15 分加熱し、分光特性を評価したところ、その再生波長は  $498\text{ nm}$  であり、記録波長との  $\Delta\lambda$  は  $+10\text{ nm}$  であり、また、半値幅は  $43\text{ nm}$  であった。

【0078】

(比較例)

実施例 1 における第 1 粘着剤層形成材料において、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートを除いた他は同様にして体積ホログラム積層体作製用ラベルを作製し、同様に、その分光特性を評価したところ、その再生波長は  $472\text{ nm}$



mであり、また、半値幅は26nmであった。

【0079】

(実施例2)

実施例1における、ホログラム記録フィルムにかえて、PETフィルム／ホログラム記録材料／PETフィルムからなるホログラム記録フィルム(HRF800×001；デュボン社製)に、476nm、532nm、647nmのそれぞれの波長を持ったレーザーを使用して、カラーリップマンホログラムを記録した。

【0080】

得られたホログラム記録フィルムを使用して、実施例1同様に、透明保護フィルム／第2粘着剤層／ホログラム記録材料／第1粘着剤層／シリコンセパレータBからなる本発明の体積ホログラム積層体ラベルを得た。

【0081】

このラベルを140℃で15分加熱し、分光特性を評価したところ、その再生波長は、それぞれ、487nm、544nm、655nmとなり、記録波長との $\Delta\lambda$ は+12nm、+12nm、+8nmであり、また、半値幅はそれぞれ、21nm、23nm、27nmとなった。

【0082】

【発明の効果】

本発明の体積ホログラム積層体及び体積ホログラム積層体作製用ラベルは、所望の再生波長に制御することが可能であると共に、再生バンドを広域化できるので、照明光源下で明るいホログラム像を再生することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の体積ホログラム積層体をその断面図で説明するための図である。

【図2】 本発明の体積ホログラム積層体作製用ラベルをその断面図で説明するための図である。

【図3】 粘着剤層におけるトリメチロールプロパントリアクリレート添加量と得られた体積ホログラム層における記録波長からの波長シフト量との関係を

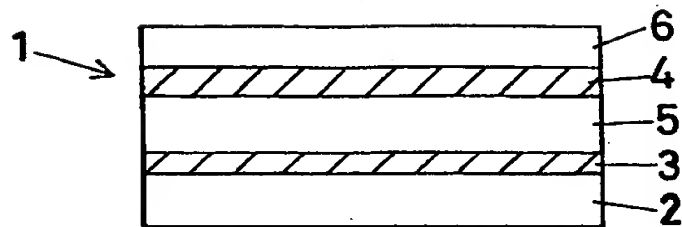
説明するための図である。

【符号の説明】

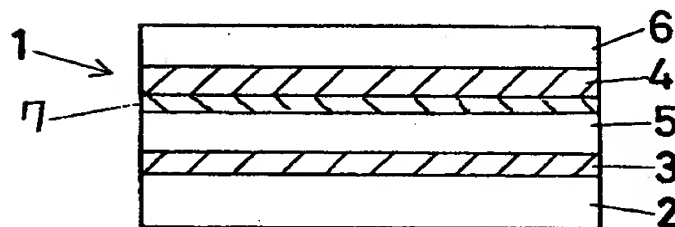
1 は体積ホログラム積層体、2 は基材、3 は第 1 粘着剤層、4 は第 2 粘着剤層、5 は体積ホログラム層、6 は表面保護フィルム、10 は体積ホログラム積層体作製用ラベル、11 は剥離シートである。

【書類名】 図面

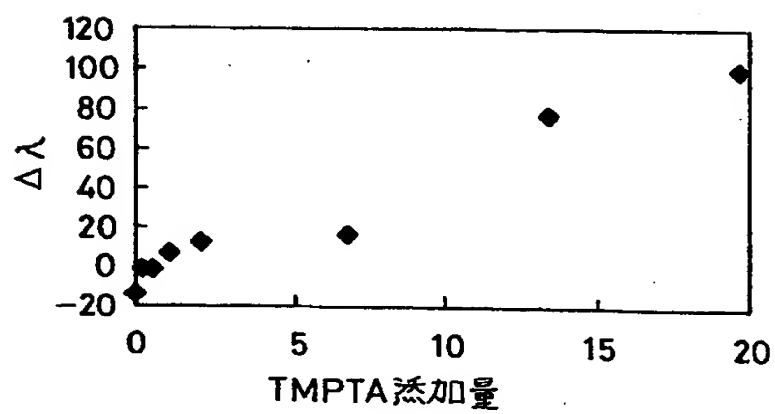
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、回折光の再生バンドの広域化を可能とし、明るいホログラムを得ることを可能とする体積ホログラム積層体および体積ホログラム積層体作製用ラベルの提供を課題とする。

【解決手段】 本発明の体積ホログラム積層体 1 は、基材上 2 に、第 1 粘着剤層 3、体積ホログラム層 5、第 2 粘着剤層 4、表面保護フィルム 6 が順次積層され、該第 1 及び／又は第 2 粘着剤層中に（メタ）アクリル系モノマーが含有されると共に、体積ホログラム層が単一波長光でホログラム記録されるにあたっては、その再生波長域の半値幅が 30 nm 以上であり、また、体積ホログラム層が二種以上の波長光でカラーホログラム記録されるにあたっては、それらの各再生波長域の半値幅が 20 nm 以上であり、また、体積ホログラム積層体作製用ラベルは、体積ホログラム積層体を作製するために使用されるものである。

【選択図】 図 1

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000002897  
【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100095120  
【住所又は居所】 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル  
(7階) 梓特許事務所  
【氏名又は名称】 内田 亘彦  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100088041  
【住所又は居所】 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル  
(7階) 梓特許事務所  
【氏名又は名称】 阿部 龍吉  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100092495  
【住所又は居所】 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル  
(7階) 梓特許事務所  
【氏名又は名称】 蛭川 昌信  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100092509  
【住所又は居所】 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル  
(7階) 梓特許事務所  
【氏名又は名称】 白井 博樹  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100095980  
【住所又は居所】 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル  
(7階) 梓特許事務所  
【氏名又は名称】 菅井 英雄  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100094787  
【住所又は居所】 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル  
(7階) 梓特許事務所  
【氏名又は名称】 青木 健二  
【選任した代理人】

【識別番号】 100097777  
【住所又は居所】 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル  
（7階）梓特許事務所  
【氏名又は名称】 菰澤 弘  
【選任した代理人】  
、 【識別番号】 100091971  
【住所又は居所】 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル  
（7階）梓特許事務所  
【氏名又は名称】 米澤 明

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏 名 大日本印刷株式会社